

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-300779

(P2003-300779A)

(43) 公開日 平成15年10月21日 (2003. 10. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 35/58	1 0 5	C 0 4 B 35/58	1 0 5 C 4 G 0 0 1
35/581		C 2 3 C 14/24	A 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/24		H 0 1 B 1/06	Z 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		C 0 4 B 35/58	1 0 4 N
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-106086 (P2002-106086)

(22) 出願日 平成14年4月9日 (2002. 4. 9)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 石田 秀朗

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 渡辺 祥二郎

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 徳永 文夫

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性セラミックス、その製造方法及び用途

(57) 【要約】

【課題】 相対密度 90%以上、ショア硬度 50以下の導電性セラミックス、その製造方法、及び耐熱性・耐久性の高い金属蒸着用容器を提供する。

【解決手段】 二硼化チタン (TiB₂)、窒化硼素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN) を成分とし、相対密度 90%以上、ショア硬度 50以下であることを特徴とする導電性セラミックス。二硼化チタンと、窒化硼素と、窒化アルミニウムと、アルカリ土類金属酸化物、希土類元素酸化物及び加熱によってこれらの酸化物となる化合物から選ばれた一種又は二種以上の焼結助剤とを含む混合原料粉末、好ましくは更にアルミナ粉末を含有してなる混合原料粉末を、成形後、カーボン非存在下、1800~2200℃で焼結することを特徴とする上記導電性セラミックスの製造方法。上記導電性セラミックスから構成されてなることを特徴とする金属蒸着用容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二硼化チタン（ TiB_2 ）、窒化硼素（BN）、窒化アルミニウム（AlN）を成分とし、相対密度90%以上、ショア硬度50以下であることを特徴とする導電性セラミックス。

【請求項2】 二硼化チタンと、窒化硼素と、窒化アルミニウムと、アルカリ土類金属酸化物、希土類元素酸化物及び加熱によってこれらの酸化物となる化合物から選ばれた一種又は二種以上の焼結助剤を含む混合原料粉末を、成形後、カーボン非存在下、1800～2200℃で焼結することを特徴とする請求項1記載の導電性セラミックスの製造方法。

【請求項3】 混合原料粉末が、更にアルミナ粉末を含有してなることを特徴とする請求項2記載の導電性セラミックスの製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の導電性セラミックスから構成されてなることを特徴とする金属蒸着用容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性セラミックス、その製造方法及び用途に関する。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム等の金属類を蒸着するためのセラミックス製ポート、ルツボ等の金属蒸着用容器は、導電性成分の二硼化チタン、セラミックスに加工性を付与（柔らかく）するための六方晶窒化硼素、及び電気的特性を安定化するため窒化アルミニウムを構成成分としている。そして、これらの成分は難焼結性であるため、製造にはホットプレスあるいは熱間等方圧プレス（HIP）等の加圧焼結が行われている。

【0003】二硼化チタン、窒化硼素、窒化アルミニウム、酸化イットリウム等の希土類酸化物を含有する原料粉末を焼結する際、特開平3-208865号公報には、カーボンブラック等の還元剤の添加によって焼結が促進すること、特開平6-298566号公報には、カーボン材質の発熱体と断熱材を用いて焼結することが記載されている。しかしながら、このようなカーボン雰囲気下における焼結では、アルカリ土類金属酸化物及び／又は希土類元素酸化物の焼結助剤は、窒素ガスと容易に応ずる。たとえば、 Y_2O_3 の場合、 $Y_2O_3 + N_2 + 3C \rightarrow 2YN + 3CO$ により、窒化イットリウムに還元される。

【0004】このため、焼結助剤の機能が低下し、カーボン存在下の焼結では密度90%以上、ショア硬度50以下の導電性セラミックスを製造することはできなかった。ここでいうショア硬度とは、試験面上に一定の高さから落下させたハンマーの跳ね上がり高さから求めた硬度であり、セラミックスの加工性の指標として使用することができる。一般に、相対密度90%以上のセラミックスは、ショア硬度50超であるので、金属蒸着容器の

ような複雑な形状に加工することは極めて困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記に鑑み、相対密度90%以上にしてショア硬度50以下の導電性セラミックス、その製造方法及びこれを用いたポート、ルツボ等の金属蒸着用容器を提供することにある。本発明の目的は、二硼化チタン、窒化硼素、窒化アルミニウム、及びアルカリ土類金属酸化物、希土類元素酸化物及び加熱によってこれらの酸化物となる化合物から選ばれた一種又は二種以上の焼結助剤を含む混合原料粉末を成形後、カーボン非存在下で焼結することによって達成することができる。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、二硼化チタン（ TiB_2 ）、窒化硼素（BN）、窒化アルミニウム（AlN）を成分とし、相対密度90%以上、ショア硬度50以下であることを特徴とする導電性セラミックスである。また、本発明は、二硼化チタンと、窒化硼素と、窒化アルミニウムと、アルカリ土類金属酸化物、希土類元素酸化物及び加熱によってこれらの酸化物となる化合物から選ばれた一種又は二種以上の焼結助剤を含む混合原料粉末、好ましくは更にアルミナ粉末を含有してなる混合原料粉末を、成形後、カーボン非存在下、1800～2200℃で焼結することを特徴とする上記導電性セラミックスの製造方法である。さらに、本発明は、上記導電性セラミックスから構成されてなることを特徴とする金属蒸着用容器である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0008】本発明の導電性セラミックスは、二硼化チタン20～70%（質量%、以下同じ）、窒化硼素3～40%、窒化アルミニウム10～60%であることが好ましい。二硼化チタンが20%未満であると比抵抗値が高くなり、70%を超えると相対密度を90%以上にすることは困難である。また、窒化硼素が3%未満、又は窒化アルミニウム60%超であるとショア硬度が50超となり、窒化硼素が40%超、又は窒化アルミニウム10%未満では相対密度90%以上の実現が困難である。これらの成分割合は、EPMAによって求めることができる。二硼化チタン粒子、窒化硼素粒子、窒化アルミニウム粒子の大きさは、0.5～20μmであることが好ましい。

【0009】本発明において、導電性セラミックスの相対密度は90%未満であると、金属蒸着用容器の耐久性に劣り、またショア硬度が50超であると、加工性が悪化し、金属蒸着容器の製作が容易でなくなる。

【0010】本発明の導電性セラミックスは、本発明の導電性セラミックスの製造方法によって製造することができる。

【0011】本発明の製造方法に用いられる二硼化チタンとしては、金属チタンとの直接反応やチタニア等の酸化物の還元反応を利用した方法等いずれの製造法によって得られたもので良いが、炭素量1000ppm以下、より好ましくは100ppm以下であるものが好ましい。炭素量1000ppm超であると、導電性セラミックスの相対密度を90%以上にすることが困難となる。本発明の二硼化チタン粉末の平均粒径は、5 μ m以下、特に2 μ m以下が好ましい。

【0012】窒化硼素としては、六方晶窒化硼素が好ましく、硼砂と尿素の混合物をアンモニア雰囲気中で800℃以上で加熱する方法、硼酸または酸化硼素と磷酸カルシウムの混合物をアンモニウム、ジシアンジアミド等の含窒素化合物を1600℃以上に加熱する方法等いずれの製造法によって得られたもので良い。さらには、これらの窒化硼素粉末を窒素雰囲気中で高温加熱し、更に結晶性を高めたものであっても良い。窒化硼素粉末の平均粒径は、10 μ m以下、特に5 μ m以下であることが好ましい。炭素量は、1000ppm以下、特に100ppm以下であることが好ましい。炭素量1000ppm超であると、導電性セラミックスの相対密度を90%以上にすることが困難となる。

【0013】窒化アルミニウムとしては、直接窒化法、アルミナ還元法等公知の方法で製造された粉末のいずれの製造法によって得られたものであっても良いが、炭素量1000ppm以下、特に100ppm以下であるものが好ましい。炭素量1000ppm超であると、導電性セラミックスの相対密度を90%以上にすることが困難となる。窒化アルミニウム粉末の粒度は、平均粒子径で5 μ m以下、特に1 μ m以下であることが好ましい。平均粒子径が5 μ m超であると、相対密度90%以上の導電性セラミックスの製造が困難となる。

【0014】さらには、アルカリ土類金属酸化物、希土類元素酸化物及び加熱によってこれらの酸化物となる化合物から選ばれた一種又は二種以上の焼結助剤（以下、単に「焼結助剤」という。）としては、CaO、MgO、SrO、BaO、Y₂O₃、La₂O₃、Ce₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Pm₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃等であり、さらに、Ca(OH)₂等の水酸化物や、MgCO₃等の炭酸塩等、加熱によって酸化物になる化合物であってもよい。アルカリ土類金属酸化物及び／又は希土類元素酸化物の粒度は、平均粒子径で5 μ m以下、特に1 μ m以下が好ましい。平均粒子径が5 μ mを超えると、相対密度が90%未満となる。

【0015】二硼化チタン、窒化硼素、窒化アルミニウム、焼結助剤の配合割合は、二硼化チタン100部（質量部、以下同じ）に対して、窒化硼素4～200部、窒化アルミニウム15～300部、焼結助剤0.2～10

部が好ましい。窒化硼素が4部未満、又は窒化アルミニウムが300部を超えるとショア硬度が50を超え、窒化硼素が200部超、又は窒化アルミニウムが15部未満であると、相対密度90%以上の導電性セラミックスの製造が困難となる。焼結助剤が0.2部未満であると、相対密度90%以上の実現は困難となり、10部超であると、焼結助剤のアルミン酸塩が液相として表面に析出し、染みを発生して商品価値が低下する。

【0016】混合原料粉末には、二硼化チタン100部に対して、アルミナを10部以下、特に1～5部を含有させておくと、相対密度をさらに高くすることが可能となる。アルミナとしては、パイヤー法、熔融アルミナ、気相法によって製造する超微粒子アルミナ等いずれであっても良い。アルミナの粒度は、平均粒子径で5 μ m以下、特に1 μ m以下が好ましい。炭素量は、1000ppm以下、特に100ppm以下であることが好ましい。

【0017】本発明においては、混合原料粉末は、好ましくは造粒後成形される。粒度は、0.1～5mmであることが好ましい。成形・焼結は、0.5～200MPa、特に5～100MPaの一軸加圧又は冷間等方圧加圧した後、1800～2200℃、特に1900～2000℃で常圧又は1MPa以下の低圧で焼結する方法、上記条件で一軸加圧又は冷間等方圧加圧後、1800～2200℃、1～100MPaでホットプレス又は熱間等方圧プレスする方法によって行われる。前者によれば、相対密度90%以上の実現は可能であるが、95%以上は困難である。これに対し、後者によれば、その温度・圧力の条件を選べば、相対密度95%以上、ショア硬度30以下の導電性セラミックスの製造が可能となる。焼結温度が1800℃未満であると緻密化が不十分となり、2200℃を超えると染みを発生し商品価値が低下する。

【0018】本発明において重要なことは、上記焼結をカーボン非存在下、好ましくは窒化硼素製治具を用いて焼結することである。具体的には、窒化硼素製容器、窒化硼素で内張した容器に収納して焼結するか、ホットプレス法においては、窒化硼素製スリーブ、窒化硼素で内張したスリーブを用いて焼結する。焼結雰囲気は、窒素の他、ヘリウム、ネオン、アルゴン、真空等であっても問題ない。

【0019】本発明の導電性セラミックスは、金属蒸着用のポート、ルツボ等の金属蒸着用容器として使用することができる。蒸発金属としては、アルミニウム、銅、銀、亜鉛等であり、これを金属蒸着用容器に入れ、真空中で金属の融点以上の高温に抵抗加熱することにより、フィルムや他のセラミックス等に金属を蒸着させることができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例をあげてさらに具体的

に説明する。

【0021】実施例1

二硼化チタン（平均粒径 $3.7\mu\text{m}$ 、炭素量 75ppm ）100部に対し、窒化硼素50部（同 $2.3\mu\text{m}$ 、炭素量 40ppm ）、窒化アルミニウム100部（同 $0.7\mu\text{m}$ 、炭素量 55ppm ）、及び焼結助剤とを表1の配合割合で配合して混合原料粉末を調製し、 $50\text{mm}\times 20\text{mm}\times 200\text{mm}$ に成形（冷間等方圧加圧、圧力 30MPa ）した後、それを窒化硼素製容器に収納し、 1900°C —2時間、窒素雰囲気下で常圧焼結した。得られた導電性セラミックスから金属蒸着用ポートを加工し、以下の特性を測定した。それらの結果を表2に示す。

【0022】（1）相対密度：実測密度と理論密度から算出した。

（2）ショア硬度：JIS Z 2246に準拠して測定した。

（3）ポートの使用寿命：金属蒸着用ポート（幅 $30\text{mm}\times$ 厚み $10\text{mm}\times$ 長さ 150mm ）を加工し、金属アルミニウムを加工溝（幅 $26\text{mm}\times$ 厚み $2\text{mm}\times$ 長さ 90mm ）に 1.00g を投入し、真空中、ポート温度 1600°C にて通電した。この蒸着試験を繰り返し行い、ポートにクラックが発生するか、又はアルミニウムの蒸着ができなくなったときのポートの繰り返し使用回数を測定した。なお、高耐久性ポートとしては、100回以上の繰り返し使用回数が必要となる。

【0023】

【表1】

焼結助剤		
種類	質量部	記号
Y_2O_3	3	ア
CaO	3	イ
Sm_2O_3	3	ウ
Y_2O_3	0.2	エ
Y_2O_3	10	オ

【0024】

【表2】

実験 番号	焼結助剤 の記号	相対密度 %	ショア硬度	使用寿命 回
1	ア	92.5	35	155
2	イ	91.6	39	122
3	ウ	93.3	31	178
4	エ	90.4	24	107
5	オ	93.3	41	123

【0025】実施例2

窒化硼素製スリーブを用いてホットプレス焼結を行ったこと以外は、実施例1に準じて導電性セラミックスを製造し、金属蒸着用ポートの評価試験を行った。その結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

実験 番号	焼結助剤 の種類	温度 ℃	圧力 MPa	相対密度 %	ショア硬度	使用壽命 回
6	ア	1900	1	94.2	38	197
7	ア	1900	10	96.8	41	256
8	ア	1900	50	98.9	47	263
9	ア	1800	10	94.8	37	206
10	ア	2000	10	97.2	43	262
11	ア	2200	10	97.8	46	270
12	イ	1900	10	95.2	43	217
13	ウ	1900	10	97.3	39	289
14	エ	1900	10	93.6	34	183
15	オ	1900	10	97.0	48	219

【0027】比較例1

窒化硼素製スリーブのかわりにカーボン製スリーブを用いたこと以外は、ホットプレスによる加圧焼成を行ったこと以外は、実施例2（実験番号7、12～15）に準

じて導電性セラミックスを製造し、金属蒸着用ボートの評価試験を行った。その結果を表4に示す。

【0028】

【表4】

実験 番号	準拠した 実験番号	温度 ℃	圧力 MPa	相対密度 %	ショア硬度	使用壽命 回	備考
16	7	1900	10	92.6	85	—	加工できず
17	12	1900	10	92.0	92	—	加工できず
18	13	1900	10	93.8	83	—	加工できず
19	14	1900	10	85.1	43	15	—
20	15	1900	10	94.7	96	—	加工できず

【0029】実施例3

実験番号1、3、6及び13において、アルミナ粉末（平均粒径0.7 μ m、炭素量20ppm）を更に2部配合した混合原料粉末を用いたこと以外は、実施例1又は2に準じて導電性セラミックスを製造し、金属蒸着用ボートの評価試験を行った。その結果を表5に示す。

【0030】

【表5】

実験 番号	準拠した 実験番号	相対密度 %	ショア硬度	使用壽命 回
21	1	94.1	38	178
22	3	94.9	36	195
23	6	95.4	42	233
24	13	97.9	42	305

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、相対密度90%以上、ショア硬度50以下の導電性セラミックスが提供される。本発明の導電性セラミックスは、加工性が良好で、耐熱性・耐久性が高いことから、金属蒸着用容器等とし

て好適に用いることができる。本発明の導電性セラミックスの製造方法によれば、上記特性を有する導電性セラ

ミックスを容易に製造することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 高田 真一
福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

F ターム(参考) 4G001 BA03 BA07 BA08 BA09 BA33
BA36 BA44 BB03 BB07 BB08
BB09 BB33 BB36 BB44 BC13
BC23 BC42 BC43 BC46 BC52
BC54 BC62 BD07 BD22
4K029 CA01 DB03 DB13
5G301 CA03 CA04 CA12 CA25 CD10
GE02